

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
9. September 2005 (09.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2005/082526 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 21/04**,  
32/00, 23/36, 37/08

[DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE). **STEPHAN, Jürgen** [DE/DE]; Meerfeldstrasse 61, 68163 Mannheim (DE). **BÖHM, Volker** [DE/DE]; Siebenpfeifferstr.42, 67227 Frankenthal (DE). **BRODHA-GEN, Andreas** [DE/BE]; Culostraat 20, B-3060 Bierbeeg (BE). **POPLOW, Frank** [DE/DE]; Wasgaustr. 34, 67065 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/001914

(22) Internationales Anmeldedatum:  
24. Februar 2005 (24.02.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF Aktiengesellschaft**,  
67056 Ludwigshafen (DE).

(30) Angaben zur Priorität:  
10 2004 009 803.4  
28. Februar 2004 (28.02.2004) DE

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF Aktiengesellschaft** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

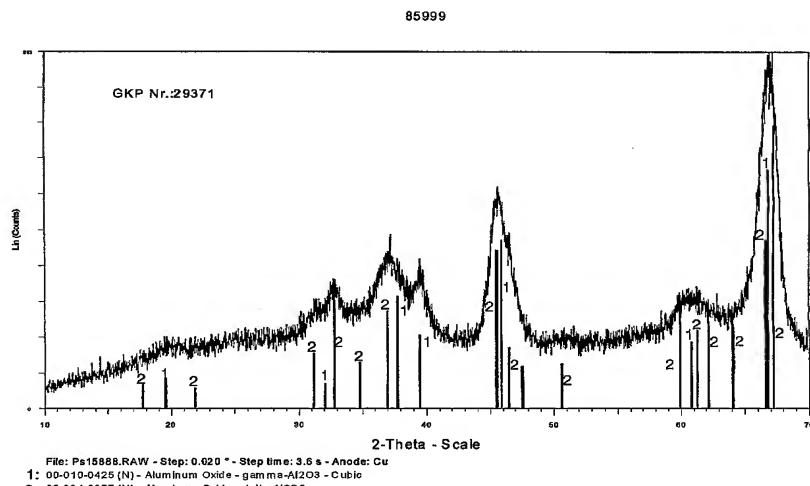
(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHUBERT, Markus**

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: SUPPORTED CATALYST COMPRISING DELTA- OR THETA-MODIFIED ALUMINIUM OXIDE SUPPORTS

(54) Bezeichnung: TRÄGERKATALYSATOR MIT ALUMINIUMOXIDTRÄGERN IN DELTA- ODER THETA-MODIFIKATION



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing a supported catalyst, consisting of at least 75 wt. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, whose delta- or theta-modified fraction of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is at least 1 % of the total Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fraction and which contains a rhenium compound and optionally a promoter as the active component (A). According to the invention: a) a modified support (T) is produced from a conventional support (T) consisting of at least 75 wt. % of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, to which a promoter is optionally applied, the delta- or theta-modified fraction of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being at least 1 % of the total Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fraction, by the calcination of the conventional support (T) at a temperature of between 750 and 1100 °C; b) a supported catalyst precursor is produced from the modified support (T) by the application of the active component comprising the rhenium compound (A) to the modified support (T); and c) the supported catalyst precursor is calcinated at a temperature of between 500 and 750 °C.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2005/082526 A2



TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators, der zu mindestens 75 Gew.-% aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht, dessen Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mindestens 1 % beträgt, und der eine Rheniumverbindung und ggf. einen Promotor als Aktivkomponente (A) enthält, wobei man a) aus einem üblichen Träger (T), der zu mindestens 75 Gew.-% aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> besteht und auf dem ggf. ein Promotor aufgebracht ist, einen modifizierten Träger (T') herstellt, dessen Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mindestens 1 % beträgt, indem man den üblichen Träger (T) bei einer Temperatur von 750 bis 1100°C calciniert, b) aus dem modifizierten Träger (T') einen Trägerkatalysator-Precursor herstellt, indem man auf den modifizierten Träger (T') die Aktivkomponente (A), umfassend die Rheniumverbindung aufbringt und c) den Trägerkatalysator-Precursor bei einer Temperatur von 500 bis 750°C calciniert.

## Trägerkatalysator mit Aluminiumoxidträgern in delta- oder theta-Modifikation

## Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen Trägerkatalysator, Verfahren zu dessen Herstellung sowie Verfahren zur Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen unter Verwendung des Trägerkatalysators.

10 Die Metathese von nicht-aromatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffverbindungen ist eine seit langem etablierte Methode, um C-C-Verbindungen aufzubrechen und neu zu knüpfen (z. B. Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997; Weissermehl, K., Arpe, H.-J., Chapt. 3.4 „Olefin-Metathese“ in „Industrielle Organische Chemie“, 4. Aufl., VCH, Weinheim 1994). Für eine heterogen katalysierte 15 Metathese wurden verschiedene Typen von Katalysatoren beschrieben. Für den Temperaturbereich bis zu ca. 120°C ist die Verwendung geträgerter  $\text{Re}_2\text{O}_7$ - oder  $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ -Katalysatoren üblich (Mol, J. C., Chapt. 4.12.2 „Alkene Metathesis“ in „Handbook of Heterogeneous Catalysis“, Eds. Ertl, G., Knözinger, H., Weitkamp, J., VCH, Weinheim 1997). Als Träger kommt für den Fachmann hierfür auch  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in Betracht. Dieses liegt 20 im fertigen Katalysator als eta oder gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vor. Als Vorläufer für das Trägermaterial werden üblicherweise Formkörper, wie z. B. Stränge, Kugeln, Splitt oder Tabletten eingesetzt. Bei der Herstellung der Formkörper werden die Trägermaterialien üblicherweise bei Temperaturen von ca. 400 - 600°C kalziniert, wobei die reine gamma- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Phase, ggf. je nach Raktionsbedingungen auch eta- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , erhalten wird. Der 25 Phasenübergang zu delta oder theta-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist unter diesen Bedingungen jedoch ausgeschlossen.

DE 19,947,352 beschreibt einen Katalysator der mindestens drei Komponenten umfasst: Einen Aluminiumoxidträger, der wenigstens zu 0,5 % aus delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, 30 0,01 - 20 wt.-% Rheniumoxid und 0,01 - 5 wt.-% Cs. Hierzu wird zuerst ein Katalysatorvorläufer durch Aufbringen der aktiven Komponenten auf reines delta- $\text{Al}_2\text{O}_3$  hergestellt und nachträglich bei Temperaturen von 750°C - 1000°C calciniert. Nachteilig bei den oben genannten Katalysatoren ist zum einen das Vorhandensein einer Alkalimetallkomponente, was zu einer reduzierten Lebensdauer des Katalysators aufgrund einer allmählicher Bildung grobkristalliner, unreaktiver Alkaliperrhenate führt und bei höheren Konzentrationen bei verschiedenen Metathesereaktionen auch zu einer Beeinträchtigung der Aktivität führen kann. Zum zweiten führt das Calcinieren der Rehaltigen Katalysatorvorläufern bei Temperaturen von ca. 800°C oder höher zu deutlichen Verlusten an aktiver Komponente durch Verdampfen von Rheniumperoxid, was 40 die Wirtschaftlichkeit des Prozesses erheblich beeinträchtigt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Trägerkatalysatoren für die Metathese von Kohlenwasserstoffen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung bereitzustellen, die eine hohe Aktivität über eine möglichst langen Zeitraum während ihres Einsatzes beibehalten. Weiterhin bestand die Aufgabe darin, 5 einen wirtschaftlichen Prozess bereitzustellen, mit denen solche Katalysatoren herstellbar sind.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators gefunden, der zu mindestens 75 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, dessen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- 10 oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mindestens 1 % beträgt, und der eine Rheniumverbindung und ggf. einen Promotor als Aktivkomponente (A) enthält, wobei man

- 15 a) aus einem üblichen Träger (T) , der zu mindestens 75 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht und auf dem ggf. ein Promotor aufgebracht ist, einen modifizierten Träger (T) herstellt, dessen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mindestens 1% beträgt, indem man den üblichen Träger (T) bei einer Temperatur von 750 bis 1100°C calciniert,
- 20 b) aus dem modifizierten Träger (T) einen Trägerkatalysator-Precursor herstellt, indem man auf den modifizierten Träger (T) die Aktivkomponente (A), umfassend die Rheniumverbindung aufbringt und
- 25 c) den Trägerkatalysator-Precursor bei einer Temperatur von 500 bis 750°C calciniert.

Als Träger (T) wird üblicherweise handelsübliches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eingesetzt. Solches  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht meistens hauptsächlich aus gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Der Anteil an delta und theta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bezogen auf alle  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Modifikationen beträgt in Summe meistens weniger als 1%. Es 30 ist jedoch auch möglich, als Träger (T)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  einzusetzen, welches höhere Gehalte an delta und theta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aufweist, wenn der Trägerkatalysator einen höheren Gehalt daran aufweisen soll. Wichtig ist, dass der Gehalte an delta und theta  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , den der eingesetzte Träger (T) aufweist, niedriger ist als der Gehalt im erfindungsgemäßen Trägerkatalysator.

35 Statt handelsüblicher gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Träger besteht auch die Möglichkeit, eine Vorstufe hiervon, wie Hydrargillit, Böhmit oder Pseudoböhmit direkt bei den für die Erzeugung von delta oder theta  $\text{Al}_2\text{O}_3$  notwendigen Temperaturen zu calcinieren, ohne zunächst das gamma  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als Zwischenstufe zu isolieren. Derart hergestellte delta- oder theta- 40 haltige Trägerformkörper sind prinzipiell als kommerzielles Nischenprodukt zugänglich.

Neben Aluminiumoxid erhält der Träger (T) ggf. weitere üblicher Trägermaterialien, bevorzugt solche aus der Gruppe der  $\text{SiO}_2$ , Alumosilikate,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$  oder  $\text{ZnO}$ .

5 Um die physikalische Eigenschaften des Katalysators zu verbessern, können über das eigentliche Trägermaterial hinaus auch noch weitere Schmiermittel und Zuschlagstoffe beigemischt werden, wie z.B. Graphit, Zement, Gips oder Muscovit.

10 Der erfindungsgemäße Katalysator und ggf. schon der Träger (T) liegt bevorzugt als Formkörper vor. Unter Formkörpern im Sinne dieser Erfindung sind Formkörper mit Geometrien zu verstehen, wie sie für Katalysatoren allgemein üblich sind, also Kugeln, Splitt, Stränge oder Tabletten. Der kleinste mittlere Durchmesser solcher Formkörper beträgt üblicherweise mehr als 0,5 mm und der größte mittlere Durchmesser weniger als 5 mm.

15 Zur Herstellung der Formkörper eignen sich alle gängigen Formgebungsverfahren wie Extrusion oder Tablettierung.

20 Das Calcinieren findet bevorzugt bei einer Temperatur von 750 bis 1100°C statt. Unter Calcinieren ist das Erhitzen in einer oxidativen Gasatmosphäre zu verstehen, z.B. einer Gasatmosphäre, die Sauerstoff und ansonsten inerte Bestandteile enthält. Die bevorzugte Gasatmosphäre ist Luft.

25 Durch die Verlängerung der Zeitdauer und Erhöhen der Temperatur der Calcinierung lässt sich der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation im Verhältnis zur gamma-Modifikation erhöhen. Calcinierungstemperaturen von mehr als 1100°C werden nicht empfohlen, weil unter diesen Bedingungen ein Übergang zu alpha- $\text{Al}_2\text{O}_3$  stattfindet, der wiederum unerwünscht ist, da die Oberfläche des Trägermaterials dann zu stark abnimmt. Bevorzugt beträgt der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mindestens in Summe 10 %.

30 Der Träger kann gegebenenfalls mit Alkoholen vorbehandelt werden oder durch Aufbringen von z. B. Phosphorsäure, Salzsäure, Schwefelsäure oder Ammoniumhydrogenphosphat sauer modifiziert werden. Diese Modifizierung kann nach oder bevorzugt vor dem Calcinieren erfolgen.

35 Das Calcinieren dauert aus technischen Gründen üblicherweise zwischen 1 und 20 h - insgesamt ist die Zeitdauer jedoch eher unkritisch. Die Träger weisen nach der Behandlung eine Oberfläche von 20 bis 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt größer als 40  $\text{m}^2/\text{g}$ , auf und ein Porenvolumen von wenigstens 0,20, bevorzugt wenigstens 0,35  $\text{ml/g}$ , auf. Die Porenstruktur des modifizierten Trägers (T) ist nach dem Calcinieren derart beschaffen, dass das Maximum der Verteilungsfunktion für den Porendurchmesser im Bereich der

Mesoporen (Porenweiten von 2nm bis 50 nm) üblicherweise bei Werten oberhalb von 10 nm, bevorzugt oberhalb 12 nm, zu liegen kommt. Die Bestimmung der Porengröße und -volumen und deren Verteilung erfolgt nach DIN 66133 von Juni 1993 und DIN 66134 vom Februar 1998, herausgegeben von dem Deutschen Institut für Normung e.V.

Aus dem modifizierten Träger (T) wird ein Trägerkatalysator-Precursor durch Aufbringen der Aktivkomponente (A) hergestellt, die mindestens eine Verbindung des Rheniums enthält. In Betracht kommen dabei die Sulfide, Oxide, Nitride, Carbonyle, Halogenide oder Säuren. Besonders bevorzugt sind Ammoniumperrhenat oder, insbesondere, Perrheniumsäure und Rheniumheptoxid. Die Rheniumkomponente kann in allen üblichen Verfahren auf das Trägermaterial aufgebracht werden. Hierzu gehören beispielsweise Methoden wie Tränkung in überstehender Lösung, sog. Trockentränken (d.h. berechnet auf die jeweilige Wasseraufnahmen, Sublimation (speziell für Carbonyle).  
10 Falls notwendig, wird bevorzugt Wasser als Lösungsmittel für die Rheniumkomponente eingesetzt, es können aber auch organische Lösungsmittel, wie z. B. Alkohole oder Dioxan eingesetzt werden. Der Anteil der Aktivkomponenten (A) am Trägerkatalysator beträgt üblicherweise 0,1 bis 30 Gew.-%. Bevorzugt ist als Aktivkomponente Rhenium-  
15 oxide in einer Menge von 0,5 bis 15 wt%. Besonders bevorzugt liegt das Rheniumoxid in Kristalliten die kleiner als 1 nm sind auf der Oberfläche vor. Dieses geht mit Rhenium-  
20 oberflächen (bestimmt mittels N<sub>2</sub>O-Chemisorption) einher, die größer als 0,4 m<sup>2</sup>/g sind, wie in DE-A-19,837,203 für Schalenkatalysatoren ausgeführt wird.

Zusätzlich zur Rhenium-Komponente kann die Aktivkomponente (A) noch einen Pro-  
25 motor, d.h. eine oder mehrere weitere Verbindungen, die die Aktivität oder Selektivität des fertigen Katalysators optimieren, umfassen. Als Beispiele seien hier Phosphoroxid, Eisenoxid, Zirkonoxid, Siliciumdioxid, Tantaloxid, Nioboxid, Wolframoxid, Molybdän-  
30 oxid, Oxide der Elemente aus der Lanthanoidenreihe, Vanadiumoxid, Blei- oder Zinn- Verbindungen genannt. Die zusätzlichen Verbindungen können vor, nach oder gleich-  
zeitig mit der Rheniumkomponente aufgebracht werden, wobei gegebenenfalls auch Zwischenschalenkalzinierungen bei Temperaturen von bis zu 600°C möglich sind. Vermie-  
den wird dagegen gemäß Erfindungsgegenstand die Gegenwart von Alkalimetallen, da diese zum einen stabile grobkristalline Alkaliperrhenate bilden können, was die Ge-  
35 samtlebensdauer des Katalysators verkürzt, zum anderen bei höheren Konzentratio- nen auch die Katalysatoraktivität unmittelbar herabsetzen können, was mit dem Ein- satz einer größeren Katalysatormasse ausgeglichen werden müsste.

Durch eine geeignete Auswahl von hochreinen Einsatzmaterialien entsprechender Spezifikation haben die erfindungsgemäß Trägerkatalysatoren im Allgemeinen einen  
40 Gesamtalkal Gehalt von weniger als 0,1 Gew.-% (als Metall gerechnet), bevorzugt von weniger als 700 Gew.-ppm, besonders bevorzugt von weniger als 100 Gew.-ppm. Ins- besondere die Werte für die höheren Homologen, d.h. der Kalium-, Rubidium- und Cä-

siumgehalt, liegen bei jeweils weniger als 50 Gew.-ppm, bevorzugt weniger als 30 Gew.-ppm, besonders bevorzugt bei weniger als 10 Gew.-ppm.

Vor dem Einsatz wird der Trägerkatalysator-Precursor bei Temperaturen von weniger als 5 400°C, bevorzugt wenigstens 550°C aber nicht mehr als 750°C in einem sauerstoffhaltigen Strom calciniert und anschließend auf die Reaktionstemperatur, bevorzugt in einem inerten Strom, wie etwa N<sub>2</sub>, abgekühlt. Der Wechsel zwischen der sauerstoffhaltigen und der Inertgasatmosphäre erfolgt üblicherweise bei Temperaturen oberhalb 200°C, bevorzugt bei Temperaturen oberhalb 300°C aber nicht mehr als 750°C. Soll 10 der Katalysator nicht unmittelbar eingesetzt sondern zunächst gelagert werden, kann das Abkühlen auch unter Luft erfolgen - allerdings sollte vor dem Einsatz dann eine weitere Aktivierung nach oben beschriebener Prozedur erfolgen.

Der intensivste Reflex liegt bei Aluminiumoxiden typischerweise im Bereich 2 theta 15 > 66° und 2 theta < 68°. Daneben treten bei Anwesenheit der delta- bzw. theta-Modifikation zusätzliche Reflexe auf. Als Folge hiervon ist bei den erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren das Maximum mindestens eines Reflexes im Bereich 2 theta > 32,5° und 2 theta < 37,4° zu finden, bevorzugt mindestens das Maximum zweier Reflexe. Bevorzugt sind Trägerkatalysatoren, bei denen mindestens für einen Reflex 20 mit Lage des Maximums im Bereich 2 theta > 32,5° und 2 theta < 37,4° gilt, daß das Intensitätsverhältnis (counts/counts) zu dem Reflex im Bereich 2 theta > 66° und 2 theta < 68° wenigstens 0,05, bevorzugt wenigstens 0,15, ganz besonders bevorzugt wenigstens 0,35 beträgt.

25 Insbesondere bevorzugt sind auch Materialien bei denen zusätzlich Reflexe auch im Bereich 2 theta > 50,0° und 2 theta < 53,0° unter den genannten Messbedingungen zu erkennen sind.

Die erfindungsgemäßen Trägerkatalysatoren eignen sich insbesondere zur Herstellung 30 von einer Verbindung mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), wobei man die Verbindung (B) bei einer Temperatur von 50 bis 500°C mit einem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten 35 Trägerkatalysator in Kontakt bringt.

Solche Verfahren sind allgemein bekannt und z.B. in „Industrielle Organische Chemie“, Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Erpel, 5. Auflage, Verlag Wiley, VCH, 1998, Kapitel 3.4 und *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Herausgegeben von G. Ertl, H. Knözinger und J. Weitkamp, Volume 5, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 40 Kapitel 4.12.2, Alkene Metathesis, Seiten 2387 bis 2399, beschrieben. Sie können aber auch zur Metathese von ungesättigten Estern, Nitrilen, Ketonen, Aldehyden, Säuren

oder Ethern eingesetzt werden, wie es beispielsweise in Xiaoding, X., Imhoff, P., von den Aardweg, C. N., and Mol, J. C., J. Chem. Soc., Chem. Comm. (1985), p. 273 beschrieben ist. Häufig wird bei der Umsetzung von substituierten Olefinen ein sogenannter Co-Katalysator, beispielsweise Zinn-, Blei- oder Aluminiumalkyle eingesetzt, um die Aktivität zusätzlich zu steigern.

Hierbei können die nach den erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Trägerkatalysatoren auf die gleiche Weise eingesetzt werden, wie die bekannten Metathesekatalysatoren.

10 Besonders günstig können die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren in Metatheseverfahren zur Herstellung von Propen durch Metathese einer Mischung, die 2-Buten und Ethylen oder 1-Buten und 2-Butene enthält, sowie von 3-Hexen und Ethylen durch Metathese von 1-Buten eingesetzt werden. Entsprechende 15 Verfahren sind im Detail in DE-A-19813720, EP-A-1134271, WO 02/083609, DE-A-10143160 beschrieben.

Die vorgenannten C<sub>4</sub>-Ausgangsverbindungen werden üblicherweise in Form eines sogenannten Raffinat II bereitgestellt. Bei dem Raffinat II handelt es sich um 20 C<sub>4</sub>-Schnitte, die im Allgemeinen einen Gehalt an Butenen von 30 bis 100, bevorzugt 40 bis 98 Gew.-% aufweisen. Neben den Butenen können vor allem noch gesättigte C<sub>4</sub>-Alkane vorhanden sein. Die Gewinnung solcher Raffinate II ist allgemein bekannt und z.B. in der EP-A-1134271 beschrieben.

25 Insbesondere können 1-Buten enthaltende Olefinmischungen oder 1-Buten eingesetzt werden, das durch Abdestillieren einer 1-Buten reichen Fraktion aus Raffinat II, gewonnen wird. Aus der verbleibenden, an 2-Butenen reichen Fraktion kann ebenfalls 1-Buten gewonnen werden, indem man die 2-Buten reiche Fraktion einer Isomerisierungsreaktion unterwirft und anschließend destillativ in eine 1-Buten und eine 2- 30 Buten reiche Fraktion auftrennt. Dieses Verfahren ist in der DE-A-10311139 beschrieben.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Katalysatoren eignen sich insbesondere für Reaktionen in flüssiger Phase, bei Temperaturen von 10 bis 150°C 35 bei einem Druck von 5 bis 100 bar.

#### Experimenteller Teil

Die nachstehenden XRD-Messungen wurden mit einem D-5000 Diffraktometer der Fa. 40 Siemens mit Cu-K-alpha Strahlung, Messung mit variablen V-20 Blenden primär- und sekundärseitig und einem Sekundärmonochromator zur Reduktion der Fluoreszenzstrahlung durchgeführt. Gemessen wurde in Schritten von 0,02° mit einer „step time“

von 3,6 s. Nahe beieinanderliegende Signale können im Diffraktogramm durch Überlagerung einen verbreiterten oder asymmetrischen Peak bilden. Mittels mathematischer Modellierung wären diese zwar theoretisch trennbar, je nach Randbedingungen des angewendeten Modells können die Ergebnisse einer solchen „peak fitting“-Prozedur 5 jedoch stark streuen. Um solche Unsicherheiten auszuschließen wird der Begriff Reflex im Folgenden daher so verstanden, dass zwingend ein Maximum vorhanden sein muss, das sich für das bloße Auge eindeutig vom Rauschen abhebt. Verbreiterte oder asymmetrische Signale werden folglich als einzelner Reflex betrachtet. Die Lage des Maximums (=höchste Signalintensität) ist hierbei die entscheidende Größe.

10

Beispiel 1: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (A - 85999)

Kommerzielle D10-21-Stränge (1,5 mm gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stränge der Fa. BASF AG) wurden 2 h bei 850°C in Luft getempert (während der Herstellung waren die Stränge Temperaturen von max. 600°C ausgesetzt). Anschließend wurden die Stränge mit einer wässrigen Perrheniumsäurelösung auf 90 % der Wasseraufnahme getränkt und bei 120°C während 6 h an Luft getrocknet. Anschließend wurde die Temperatur innerhalb 15 von 2 h auf 520, in weiteren 15 min auf 550°C angehoben und der Katalysator bei dieser Temperatur während 2 h kalziniert. Der Katalysator wurde unter Luft abgekühlt und 20 gelagert. Der fertige Katalysator enthielt 9,5 wt.-% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Das mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen betrug 0,53 ml/g, die Oberfläche war 129 m<sup>2</sup>/g. Das Maximum in der Verteilungsfunktion über die Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 13 nm. Mittels Röntgendiffraktometrie (Bild 1) wurde ein Gemisch aus delta- und theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase identifiziert. Es sind Reflexe mit Maxima bei 25 2 theta = 32,76° und 2 theta = 37,05° zu finden. Das Intensitätsverhältnis (counts/counts) der beiden Reflexe im Verhältnis zum Hauptreflex bei 67,07° beträgt 0,36 bzw. 0,45. Es war ein zusätzlicher, sehr schwacher Reflex bei 2 theta = 50,6° zu erkennen. Der Cs-Gehalt bei dieser Probe ist <10 ppm (Nachweigrenze). Die K- und Na-Gehalte 30 lagen jeweils <30 ppm (Nachweigrenze).

30

Beispiel 2: Herstellung eines erfindungsgemäßen Katalysators (B - 86000)

Ein Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurden die Trägerstränge diesmal 2 h bei 1000°C an Luft vorbehandelt. 35 Der fertige Katalysator enthielt 9,9 wt.-% Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Das mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen betrug 0,44 ml/g, die Oberfläche war 89 m<sup>2</sup>/g. Das Maximum in der Verteilungsfunktion über die Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 15 nm. Mittels Röntgendiffraktometrie (Bild 2) wurde ein Gemisch aus delta- und theta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase identifiziert. Es waren Reflexe mit Maxima bei 2 theta = 32,79° 40 und 2 theta = 36,73° zu finden. Das Intensitätsverhältnis (counts/counts) der beiden Reflexe im Verhältnis zum Hauptreflex bei 67,34° betrug 0,51 bzw. 0,45.

Im XRD war keine gamma -Phase mehr zu erkennen. Zusätzlicher war ein deutlicher Reflex bei  $2\ \text{theta} = 50,7^\circ$  zu erkennen. Der Cs-Gehalt bei dieser Probe ist <10 ppm (Nachweisgrenze). Die K- und Na-Gehalte lagen jeweils < 30 ppm (Nachweisgrenze).

5 Beispiel 3: Herstellung eines Vergleichsbeispiels (C - 85850)

Ein Katalysator wurde wie in Beispiel 1 hergestellt, jedoch wurden die Trägerstränge nicht zusätzlich vorbehandelt.

10 Der fertige Katalysator enthielt 9,0 wt.-%  $\text{Re}_2\text{O}_7$ . Das mittels Quecksilberporosimetrie bestimmte Porenvolumen betrug 0,52 ml/g, die Oberfläche war 158 m<sup>2</sup>/g. Das Maximum in der Verteilungsfunktion über die Porengrößenverteilung im Bereich der Mesoporen lag bei 9,8 nm. Mittels Röntgendiffraktometrie (Bild 3) wird reines  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  identifiziert. Alle Reflexmaxima lagen außerhalb des Bereichs  $2\ \text{theta} = 32,5$  bis  $37,4^\circ$ . Auch 15 im Bereich  $2\ \text{theta} > 50,0^\circ$  und  $2\ \text{theta} < 53,0^\circ$  war unter den gewählten Messbedingungen kein Reflex zu erkennen. Der Cs-Gehalt bei dieser Probe war <10 ppm (Nachweisgrenze). Die K- und Na-Gehalte lagen jeweils <30 ppm (Nachweisgrenze).

Beispiele 4-6: Vergleich der Performance der Katalysatoren A-C

20 In einen Rohrreaktor wurden jeweils 9 g Katalysator eingebaut. Der Zulauf besteht aus 162 g/h einer Mischung von ca. 85-90 % linearen Butenen, ca. 2,5 % Isobuten und Rest Butane (sog. Raffinat II). Um den etwas geringeren Rheniumgehalt der Probe C zu kompensieren wurde die Feedbelastung in dieser Messung um ca. 5 % verringert.

25 Die Reaktionsbedingungen sind jeweils 35°C und 35 bar. Die Zusammensetzung des Austrittsstroms aus dem Reaktor wird mit einem on-line-GC verfolgt. Stellvertretend für die zahlreichen Komponenten wurden in der folgenden Tabelle die Mengen der wichtigsten bzw. größten Produkte, i.e. Propen, trans-2-Penten und trans-3-Hexen zu unterschiedlichen Messzeiten dargestellt. Alle nicht gezeigte Produkte (Ethylen, cis-2- 30 Penten, cis-3-Hexen, 2-Methyl-2-Buten bzw. 2-Methyl-2-Penten) wiesen prinzipiell einen ähnlichen zeitlichen Verlauf und vergleichbare Unterschiede bei längeren Laufzeiten auf.

Bsp. A (85999)				Bsp. B (86000)		
T [h]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]	trans-3-Hexen [wt%]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]	trans-3-Hexen [wt%]
4	13,1	15,1	3,5	14,1	15,8	4,0
9	10,4	11,6	2,2	11,5	12,3	2,6
17	7,7 (-42%)	8,2 (-46%)	1,1 (-69%)	8,6 (-39%)	8,6 (-46%)	1,3 (-67%)

Vgl. Bsp. C (85850)			
T [h]	Propen [wt%]	trans-2-Penten [wt%]	trans-3-Hexen [wt%]
4	11,5	12,6	2,5
9	8,8	8,9	1,5
17	6,1 (-47%)	6,7 (-47%)	0,8 (-67%)

Es ist zu erkennen, dass die erfindungsgemäßen Katalysatoren insgesamt höhere Anfangsaktivitäten aufweisen (Differenzen bis zu ca. 40%) und speziell bezüglich der

5 leichteren Produkten (hier: Propen) etwas langsamer desaktivieren, so dass auch nach längerer Laufzeit noch höhere Umsätze erzielt werden, was die gesamte Ausbeute deutlich steigert.

Beispiele 7, 8: TEM-Bilder von alkalimetallhaltigen Katalysatoren (Vergleichsbeispiele)

10 Katalysator D (84325) wurde durch Tränkung von Perrheniumsäure auf einen Aluminiumoxid-Träger hergestellt, der ca. 250 ppm Na (bezogen auf das Metall) als Verunreinigung enthält. Bei einer Untersuchung mittels TEM (Transmissionenelektronenmikroskopie, Bild 4) waren grobe Na-Re-haltige Kristalle zu sehen. Im Gegensatz dazu

15 bildete reines Rheniumoxid eine hochdisperse Phase auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Trägern. Diese Einheiten waren üblicherweise kleiner als 4 nm und zumeist nicht mittels TEM zu erkennen.

Eine weitere  $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Probe, Katalysator E (MS33), wurde nachträglich mit einer  $\text{Cs}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung getränkt, getrocknet und der Katalysator bei 550°C nochmals calciniert. Der Katalysator enthielt 600 ppm Cs. Auch hier sind mittels TEM stäbchenförmige, grobe Cs-Re-haltige Kristallite zu erkennen (Bild 5).

Wie dem Fachmann bekannt ist, laufen katalytische Reaktionen an der Oberfläche solcher Katalysatoren ab. Dabei wird um so weniger Edelmetall benötigt, je höher die Dispersion der aktiven Substanz ist. Durch die Bildung von grobkristallinen Alkali-perrhenaten wird die Dispersion der  $\text{Re}_2\text{O}_7$ -Phase auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -haltigen Trägermaterialien stark verringert, so dass generell eine höhere Gesamtbeladung mit Rhenium notwendig ist, um dieselbe katalytische Aktivität zu erzielen.

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Trägerkatalysators, der zu mindestens 75 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht, dessen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mindestens 1 % beträgt, und der eine Rheniumverbindung und ggf. einen Promotor als Aktivkomponente (A) enthält, wobei man
  - a) aus einem üblichen Träger (T), der zu mindestens 75 Gew.-% aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  besteht und auf dem ggf. ein Promotor aufgebracht ist, einen modifizierten Träger (T) herstellt, dessen Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mindestens 1 % beträgt, indem man den üblichen Träger (T) bei einer Temperatur von 750 bis 1100°C calciniert,
  - b) aus dem modifizierten Träger (T) einen Trägerkatalysator-Precursor herstellt, indem man auf den modifizierten Träger (T) die Aktivkomponente (A), umfassend die Rheniumverbindung aufbringt und
  - c) den Trägerkatalysator-Precursor bei einer Temperatur von 500 bis 750°C calciniert.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der delta- oder theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , in Summe mindestens 10 % beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der theta-Modifikation, bezogen auf den Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mindestens 10 % beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei der Träger (T) neben  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ausgewählt ist aus der Gruppe  $\text{SiO}_2$ , Alumosilikate,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CeO}_2$ , und  $\text{ZnO}$ .
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei die Menge an Rheniumverbindung, die als Aktivkomponente (A), die in Schritt b) eingesetzt wird, so gewählt wird, dass der Katalysator 0,01 bis 1 mmol Rhenium pro gramm Katalysator enthält.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Trägerkatalysator ein XRD-Spektrum aufweist, bei dem das Maximum des intensivsten Reflexes (Hauptreflex) im Bereich  $2\ \text{theta} > 66^\circ$  und  $2\ \text{theta} < 68^\circ$  und das Maximum eines zusätzlichen Reflexes oder die Maxima mehrerer zusätzlicher Reflexe

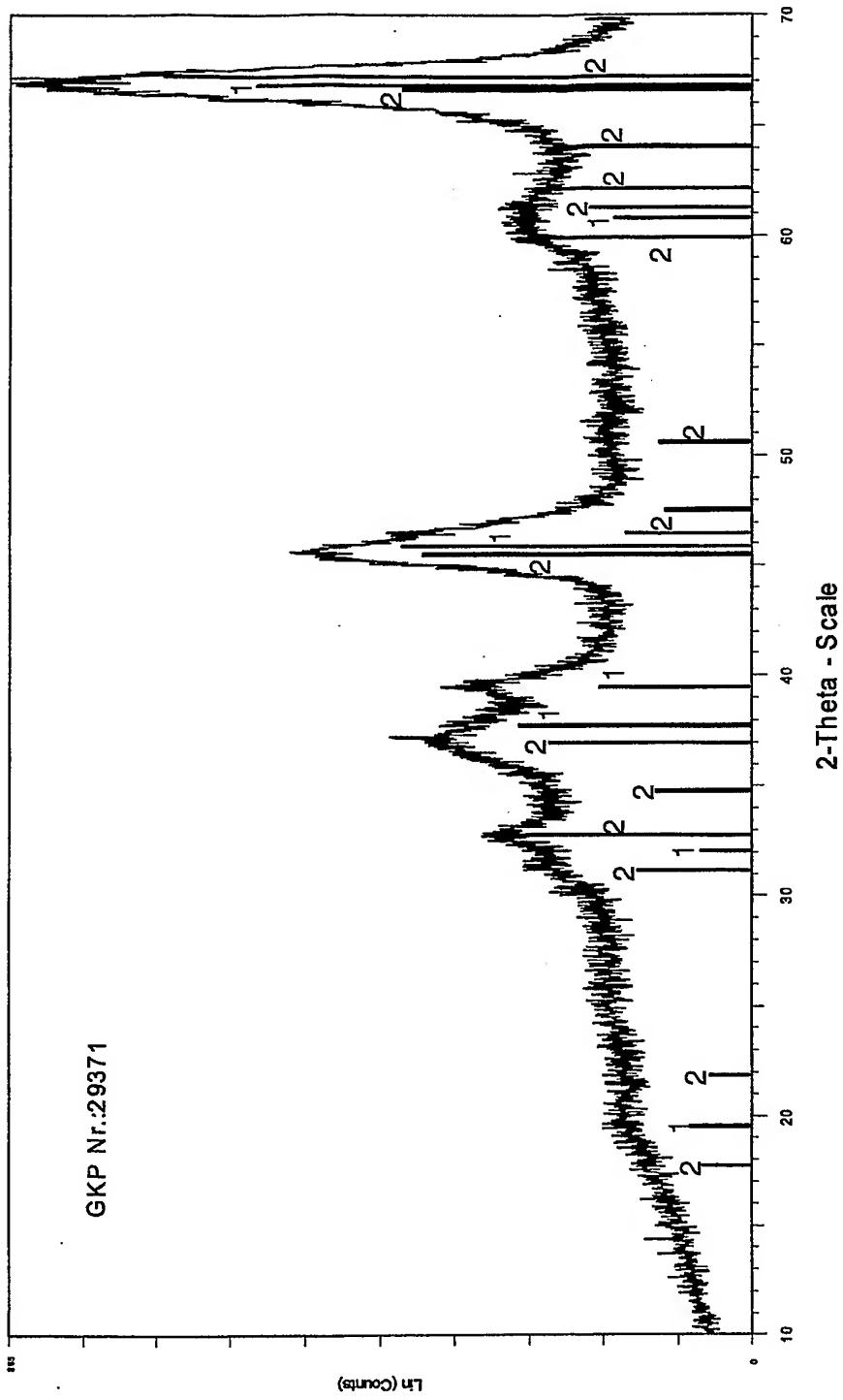
(Nebenreflex) im Bereich  $2\ \text{theta} > 32,5^\circ$  und  $2\ \text{theta} < 37,4^\circ$  liegen und das Intensitätsverhältnis des jeweiligen Nebenreflexes zu dem Hauptreflex wenigstens 0,05 beträgt.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Ausgangsverbindungen so gewählt werden, dass die Gesamtmenge an Alkalimetallverbindungen, gerechnet als Alkalimetall, im Trägerkatalysator weniger als 1000 Gew.-ppm beträgt.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei die Ausgangsverbindungen so gewählt werden, dass die Gesamtmenge an Cäsiumverbindungen, gerechnet als elementares Cäsium, im Trägerkatalysator weniger als 50 Gew.-ppm beträgt.
- 15 9. Verfahren zur Herstellung von einer Verbindung mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung A) aus einer anderen Verbindung oder Mischung anderer Verbindungen mit einer nicht-aromatischen C-C-Doppelbindung oder C-C-Dreifachbindung (Verbindung B), wobei man die Verbindung (B) bei einer Temperatur von 50 bis 500°C mit einem Trägerkatalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Kontakt bringt.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei es bei Verbindung (B) um 1-Buten oder eine Mischung von Butenen, enthaltend 1-Buten handelt.
11. Trägerkatalysator erhältlich nach Anspruch 7 oder 8.

Abbildung 1

85999

GKP Nr.29371



File: Ps15886.RAW - Step 0.020 ° - Step time: 3.6 s - Anode: Cu

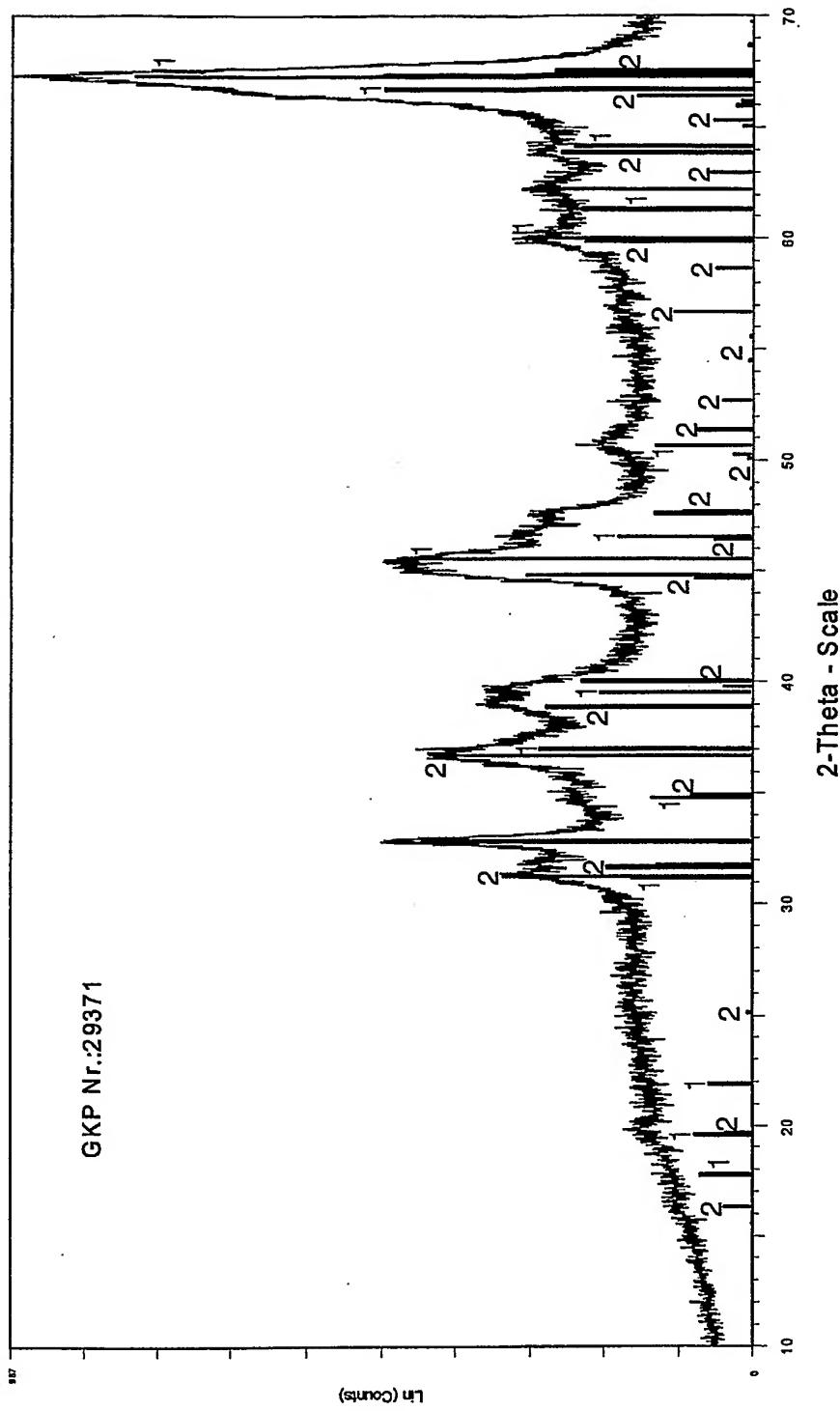
1: 00-010-0425 (N) - Aluminum Oxide - gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Cubic

2: 00-004-0877 (N) - Aluminum Oxide - delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -

Abbildung 2

86000

GKP Nr.:29371



File: Ps16890.RAW - Step: 0.020 ° - Step time: 3.6 s - Anode: Cu  
1: 00-004-0877 (N) - Aluminum Oxide - delta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  
2: 01-086-1410 (C) - Aluminum Oxide - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Monoclinic

Abbildung 3

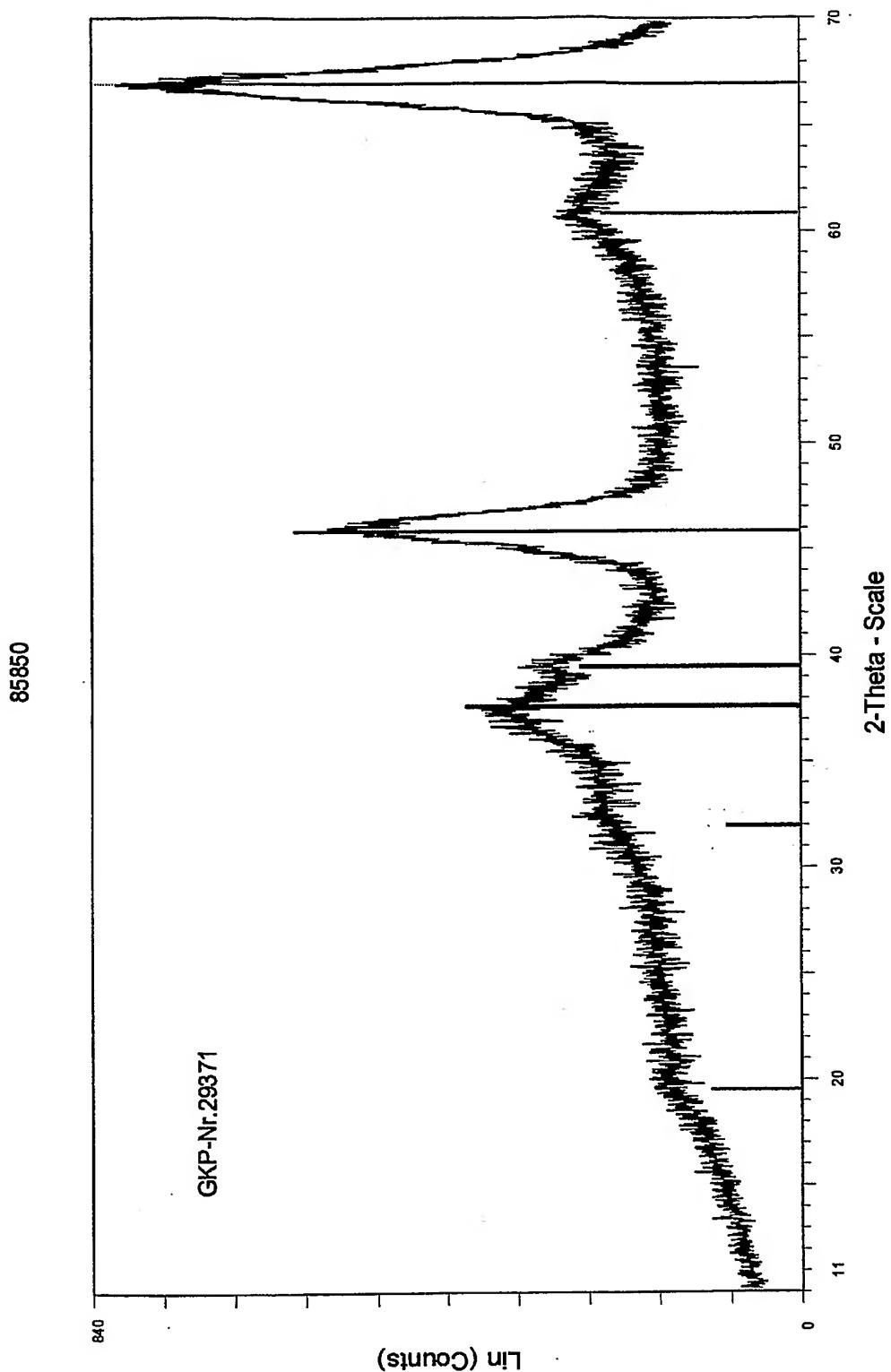
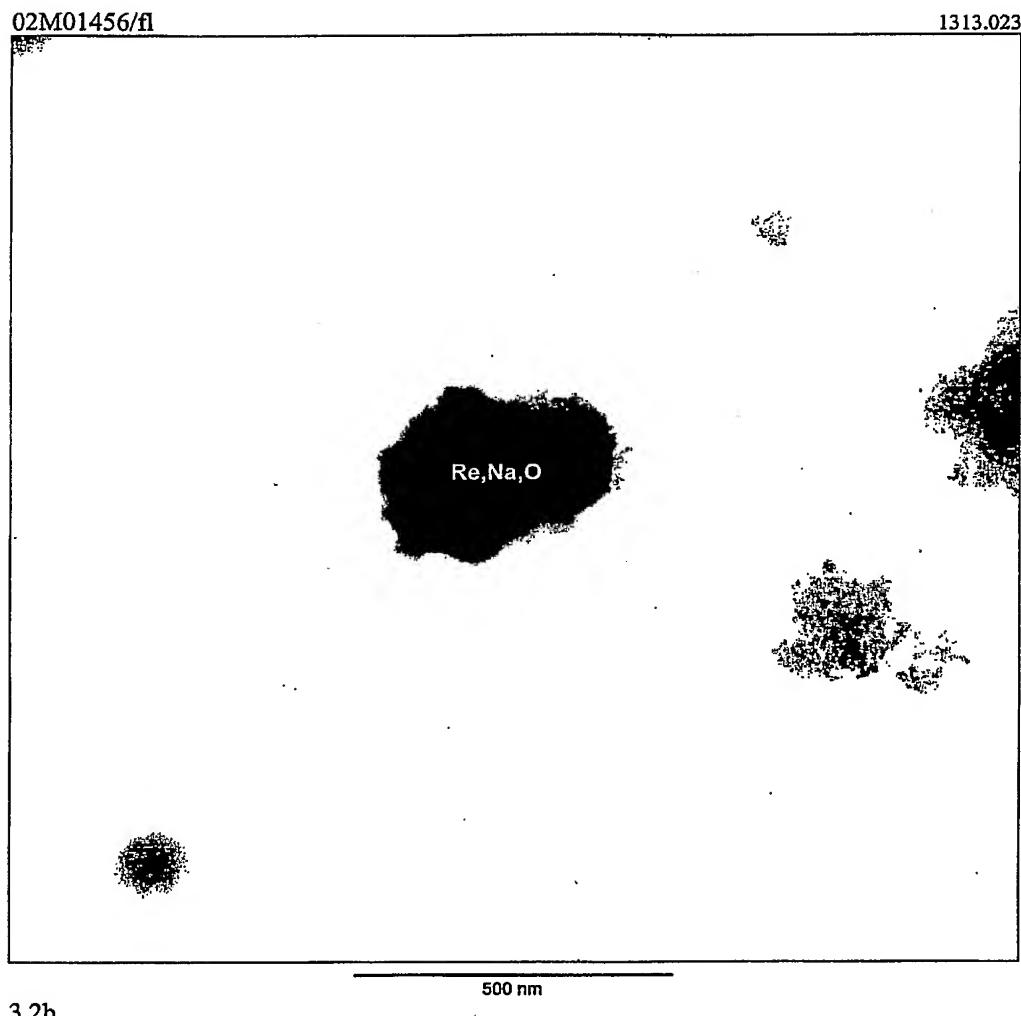


Abbildung 4

84325



## Abbildung 5

GKP/A - TEM-Labor  
Auftragsnummer: 32716  
Probenbezeichnung: MS 33  
Abbildung: 3a  
Kommentar:

Bildnummer: 2195.033  
Bearbeiter: Flörchinger

